

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	C
			J
			N
7/075		7/075	

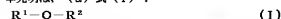
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願平10-522118	(71) 出願人	ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン
(36) (22) 出願日	平成9年11月4日 (1997.11.4)		ドイツ連邦共和国デュー---40191デュッセルドルフ
(35) 翻訳文提出日	平成11年5月12日 (1999.5.12)	(72) 発明者	アンスマン, アヒム
(36) 国際出願番号	P C T / E P 9 7 / 0 6 0 8 6		ドイツ連邦共和国デュー---40699エルクラート、キルヒベルク25番
(37) 国際公開番号	W O 9 8 / 2 0 8 4 0	(72) 発明者	ファブリー, ベルント
(37) 国際公開日	平成10年5月22日 (1998.5.22)		ドイツ連邦共和国デュー---41352コルシエンブローヒ、ダンツィガー・シュトラッセ31番
(31) 優先権主張番号	1 9 6 4 6 8 6 6 9 . 8	(74) 代理人	弁理士 青山 稔 (外1名)
(32) 優先日	平成8年11月13日 (1996.11.13)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, CN, JP, KR, NZ, US, VN		

(54) 【発明の名称】 化粧品製剤

(57) 【要約】

本発明は、(a) 式 (I) :



[式中、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ、炭素数12~22の、直鎖または分枝状のアルキルおよびまたはアルケニル基である。] で示されるジアルキルエーテル、

(b) カチオン性ポリマー、および (c) アルキルおよびまたはアルケニルオリゴグリコシド、脂肪酸N-アルキルポリヒドロキシアルキルアミド、アルキルエーテルスルフェート、およびまたはベタインから成る群から選択する乳化剤を含有する化粧品製剤に関する。本発明の製剤は、鮮やかな真珠光沢を有し、コンディショニング作用に優れ、貯蔵安定性が高く、皮膚化粧品適合性が良好である。従って、本発明の製剤は、真珠光沢コンディショニングシャンプーの製造に特に適している。

【特許請求の範囲】

1. (a) 式 (I) :



[式中、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ、炭素数12～22の、直鎖または分枝状のアルキルおよび/またはアルケニル基である。]

で示されるジアルキルエーテル、

(b) カチオン性ポリマー、および

(c) アルキルおよび/またはアルケニルオリゴグリコシド、脂肪酸N-アルキルポリヒドロキシアルキルアミド、アルキルエーテルスルフェート、および/またはベタインから成る群から選択する乳化剤を含有する化粧品製剤。

2. 成分(a)としてジステアリルエーテルを含有する請求項1記載の製剤。

3. 成分(b)として、カチオン性セルロース誘導体、カチオン性デンプン、ジアリルアンモニウム塩およびアクリルアミドのコポリマー、第四級化ビニルピロリドン/ビニルイミダゾールポリマー、ポリグリコールおよびアミンの縮合生成物、第四級化コラーゲンポリペプチド、第四級化小麦ポリペプチド、ポリエチレンジアミン、カチオン性シリコンポリマー、アジピン酸およびジメチルアミノヒドロキシプロピルジエチレントリアミンのコポリマー、アクリル酸およびジメチルジアリルアンモニウムクロリドのコポリマー、ポリアミノポリアミド、カチオン性キチン誘導体、ジハロアルキルとビス-ジアルキルアミンとの縮合生成物、および/または第四級化アンモニウム塩ポリマーから成る群から選択するカチオン性ポリマーを含有する請求項1または2記載の製剤。

4. 成分(c)として、式 (II) :



[式中、 $R^3$ は、炭素数4～22のアルキルおよび/またはアルケニル基であり、Gは炭素数5または6の糖単位であり、pは1～10の数である。]

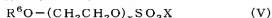
で示されるアルキルおよびアルケニルオリゴグリコシドを含有する請求項1～3のいずれかに記載の製剤。

5. 成分 (c) として、式 (III) :



[式中、 $\text{R}^4\text{CO}$ は炭素数6～22の脂肪族アシル基であり、 $\text{R}^9$ は炭素数1～4のアルキルまたはヒドロキシアルキル基であり、 $[\text{Z}]$ は炭素数3～12/ヒドロキシ基数3～10の直鎖または分枝状ポリヒドロキシアルキル基である。]で示される脂肪酸N-アルキルポリヒドロキシアルキルアミドを含有する請求項1～4のいずれかに記載の製剤。

6. 成分 (c) として、式 (V) :



[式中、 $\text{R}^6$ は、炭素数6～22の直鎖または分枝状のアルキルおよび/またはアルケニル基であり、 $x$ は1～10の数であり、 $\text{X}$ はアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム、アルカノールアンモニウムまたはグルカンモニウムである。]

で示されるアルキルエーテルスルフェートを含有する請求項1～5のいずれかに記載の製剤。

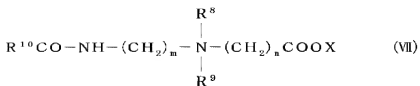
7. 成分 (c) として、式 (VI) :



[式中、 $\text{R}^7$ は炭素数6～22のアルキルおよび/またはアルケニル基であり、 $\text{R}^8$ は水素または炭素数1～4のアルキル基であり、 $\text{R}^9$ は炭素数1～4のアルキル基であり、 $n$ は1～6の数であり、 $\text{X}$ はアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属、またはアンモニウムである。]

で示されるベタインを含有する請求項1～6のいずれかに記載の製剤。

8. 成分 (c) として、式 (VII) :



[式中、 $\text{R}^{10}\text{CO}$ は炭素数6～22／二重結合数0または1～3の脂肪族アシル基であり、 $m$ は1～3の数であり、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $n$ および $X$ は前記と同意義である。]

で示されるベタインを含有する請求項1～7のいずれかに記載の製剤。

9. (a) ジアルキルエーテル0. 1～5重量%、好ましくは0. 5～2重量%、

(b) カチオン性ポリマー0. 1～5重量%、好ましくは1～2重量%、および

(c) 乳化剤1～50重量%、好ましくは5～25重量%

を、全量が水並びに他の通常の助剤および添加剤と合わせて100重量%となるように含有する請求項1～8のいずれかに記載の製剤。

10. 請求項1記載の混合物の、真珠光沢コンディショニングシャンプーの製造における使用。

【発明の詳細な説明】

化粧品製剤

発明の分野

本発明は、(a) 選択した真珠光沢ワックス、(b) カチオン性ポリマー、および(c) 選択した乳化剤を含有する化粧品製剤、並びに該混合物の真珠光沢コンディショニングシャンプーの製造のための使用に関する。

従来の技術

15年前までは、ヘアシャンプーは通例、水と界面活性剤のみから成っており、このことは毛髪洗浄および脱脂に関する限り、疑いなく極く充分であった。化粧品成分の取扱いに伴う危険性に関して消費者が啓蒙されたこと、また、洗浄だけでなくケア効果も有する製品が要求されるようになったことから、現在の化粧品製剤全般、とりわけヘアシャンプーが満足すべき条件は厳しくなる一方である。皮膚科学的適合性の高い製品、すなわち、特に敏感な人が頻繁に使用しても皮膚および粘膜の炎症を起こさないことが確実な製品を消費者が求めるのはもつともである。個人的ケアに関しては、製剤は、毛髪の通りを改善すること、すなわちコンディショニングおよび帯電防止効果を示すことをも要求される。更に、製剤の外観、すなわち例えば鮮やかな真珠光沢が、消費者の購買意欲を高めることがわかつている。

上記のような理由から、現在のヘアシャンプーは、しばしば、穏やかな界面活性剤、真珠光沢ワックス（例えばエチレングリコールビスステアレート）、およびコンディショニング効果のあるカチオン性ポリマーを含有する。しかし、カチオン性ポリマーは水溶液中での溶解性が低く、少量しか使用できないか、または沈殿して製品の外観を損い、真珠光沢の鮮やかさを失わせるので、そのような製品の製造可能性は制限されている。現在の真珠光沢製剤の概要は、A. Ansmannら、Parf. Kosm. 75、578（1994）に記載されている。

真珠光沢ワックスとしてのアシル化エチレングリコールをアルキルグルコシドと共に含有する真珠光沢濃厚物が、例えば欧州特許EP-B 1 037 6083およびEP-B 1 057 0398 (Henkel)により知られている。アルキルオリゴグ

リコシドおよびカチオン性ポリマーを含有する組成物が、欧州特許E P-B 1 0 3 7 7 3 5 4 (Kao)に記載されている。

すなわち、本発明の課題は、鮮やかな真珠光沢、高い貯蔵安定性、優れたコンディショニング作用、および高い皮膚科学的適合性を特徴とする新規化粧品製剤、とりわけ真珠光沢コンディショニングシャンプーを提供することであった。

#### 発明の説明

本発明は、

(a) 式 (1) :



[式中、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ、炭素数 12~22の、直鎖または分枝状のアルキルおよび/またはアルケニル基である。]

で示されるジアルキルエーテル、

(b) カチオン性ポリマー、および

(c) アルキルおよび/またはアルケニルオリゴグリコシド、脂肪酸N-アルキルポリヒドロキシアルキルアミド、アルキルエーテルスルフェート、および/またはベタインから成る群から選択する乳化剤を含有する化粧品製剤に関する。

驚くべきことに、適当な真珠光沢ワックスおよび乳化剤を選択することによって、水性製剤(とりわけヘアシャンプー)中でカチオン性ポリマーを安定化できる混合物が得られ、従って製品が必要な貯蔵安定性を有するようになることがわかった。しかも、ジステアリルエーテルとカチオン性ポリマーが共同して、真珠光沢作用とコンディショニング作用の両方を相乗的に改善することがわかった。本発明は、上記混合物が特に良好な皮膚科学的適合性を示すという知見をも包含する。

#### ジアルキルエーテル

真珠光沢剤成分(a)として適当なジアルキルエーテルは通例、対応する脂肪アルコールの縮合によって合成される[Bull. Soc. Chim. France 333 (1949)]。その例は、ジラウリルエーテル、ジミリスチルエーテル、ジセチルエ

ーテル、ジイソステアリアルエーテル、ジオレイルエーテル、ジベヘニルエーテルおよびジエルシルエーテルである。ジステアリアルエーテルを使用することが、特に好ましい。真珠光沢ワックスの平均粒子サイズは0.1～20μm、好ましくは5～15μm、より好ましくは12～14μmであり得る。

#### カチオン性ポリマー

適当なカチオン性ポリマーの例は、カチオン性セルロース誘導体、例えばPolymer JR400 (商標) (Amerchol) の名称で入手し得る第四級化ヒドロキシエチルセルロース、カチオン性デンプン、ジアリルアンモニウム塩およびアクリルアミドのコポリマー、第四級化ビニルピロリドン/ビニルイミダゾールポリマー、例えばLuviquat (商標) (BASF)、ポリグリコールおよびアミンの縮合生成物、第四級化コラーゲンポリペプチド、例えばラウリルジモニウム・ヒドロキシプロピル・ヒドロライズド・コラーゲン (Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen) [Lamequat (商標) L; Grnau]、第四級化小麦ポリペプチド、ポリエチレンイミン、カチオン性シリコンポリマー、例えばAmidomethicone、アジピン酸およびジメチルアミノヒドロキシプロピルジエチレントリアミンのコポリマー [Cartaretine (商標) ; Sandoz]、アクリル酸およびジメチルジアリルアンモニウムクロリドのコポリマー [Merquat (商標) 550; Chemviron]、ポリアミノポリアミド、例えばFR-A2252840に記載のもの、およびその架橋水溶性ポリマー、カチオン性キチン誘導体、例えば第四級化キトサン(場合により、微結晶分布したもの)、ジハロアルキル (例えばジブロモブタン) とビスジアルキルアミン (例えばビス-ジメチルアミノ-1,3-プロパン) との縮合生成物、カチオン性グアーガム、例えばJaguar (商標) CBS、Jaguar (商標) C-17、Jaguar (商標) C-16 (Celanese)、並びに第四級化アンモニウム塩ポリマー、例えばMirapol (商標) A-15、Mirapol (商標) AD-1、Mirapol (商標) AZ-1 (Miranol) である。

#### アルキルおよび/またはアルケニルオリゴグリコシド

乳化剤成分(c)として適当なアルキルおよびアルケニルオリゴグリコシドは、式(II)：



[式中、 $R^3$ は、炭素数4～22のアルキルおよび／またはアルケニル基であり、 $G$ は炭素数5または6の糖単位であり、 $p$ は1～10の数である。]

で示される既知のノニオン性界面活性剤である。このような化合物は、有機合成化学的方法、例えば、グルコースを脂肪アルコールで酸触媒アセタール化することによって得られる。

アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドは、炭素数5または6のアルドースまたはケトースから、好ましくはグルコースから誘導し得る。すなわち、好ましいアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドは、アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドである。

式(II)中の指数 $p$ は、オリゴマー化度(DP)、すなわちモノーおよびオリゴグリコシドの分布を示し、1～10の数である。個々の化合物の $p$ は常に整数であり、特に1～6の値であり得るが、アルキルオリゴグリコシドとしての値 $p$ は、分析学的に求めた値であって、通例整数でない。平均オリゴマー化度 $p$ が1.1～3.0であるアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドを使用することが好ましい。オリゴマー化度が1.7未満、とりわけ1.2～1.4であるアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドが、適用の観点から好ましい。

アルキルまたはアルケニル基 $R^3$ は、炭素数4～11、好ましくは8～10の第一級アルコールから誘導し得る。そのようなアルコールの例は、ブタノール、カブロンアルコール、カプリルアルコール、カプリンアルコールおよびウンデシルアルコール、並びにそれらの工業用混合物(例えば、工業用脂肪酸メチルエステルを水素化することによるか、またはRoelenのオキシ合成由来のアルデヒドを水素化することによって得られる)である。工業用 $C_{8-18}$ ヤシ油脂肪アルコールの分留において最初の蒸留物として得られ、不純物としての $C_{12}$ アルコールの含量が6重量%未満であり得るアルコールから誘導した、鎖長 $C_{8-10}$ のアルキルオリゴグリコシド(DP=1～3)、および工業用 $C_{9/11}$ オキソアルコールから誘導したアルキルオリゴグリコシド(DP=1～3)が好ましい。また、



アルキルまたはアルケニル基 $R^3$ は、炭素数12～22、好ましくは12～14の第一級アルコールから誘導してもよい。そのようなアルコールの例は、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、バルミトレイルアルコール、ステアシルアルコール、イソステアシルアルコール、オレイルアルコール、エライジルアルコール、ペトロセリルアルコール、アラキルアルコール、ガドレイルアルコール、ペヘニルアルコール、エルシルアルコール、ブラシジルアルコール、およびそれらの工業用混合物（前記のようにして得られる）である。水素化 $C_{12/14}$ ヤシ油脂肪アルコールから誘導した、DPが1～3であるアルキルオリググルコシドが好ましい。

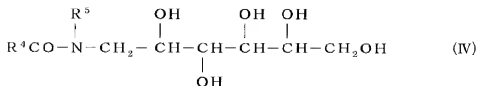
脂肪酸N-アルキルポリヒドロキシアalkylアミド

乳化剤成分(c)として適当な脂肪酸N-アルキルポリヒドロキシアalkylアミドは、式(III)：



[式中、 $R^4CO$ は炭素数6～22の脂肪族アシル基であり、 $R^6$ は炭素数1～4のアルキルまたはヒドロキシアalkyl基であり、 $[Z]$ は炭素数3～12/ヒドロキシル基数3～10の直鎖または分枝状ポリヒドロキシアalkyl基である。]で示されるノニオン性界面活性剤である。脂肪酸N-アルキルポリヒドロキシアalkylアミドは、還元糖をアルキルアミンまたはアルカノールアミンで還元的アミノ化し、次いで、脂肪酸、脂肪酸アルキルエステルまたは脂肪酸クロリドでアシル化することによって通例得ることのできる、既知の化合物である。その製法は、US1985424、US2016962およびUS2703798、並びに国際特許出願WO92/06984に記載されている。これに関する概要は、H. Kelkenberg, Tens. Surf. Det. 25, 8 (1988)に記載されている。

脂肪酸N-アルキルポリヒドロキシアalkylアミドは、炭素数5または6の還元糖、とりわけグルコースから誘導することが好ましい。すなわち、好ましい脂肪酸N-アルキルポリヒドロキシアalkylアミドは、式(IV)：

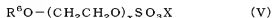


で示される脂肪酸N-アルキルグルカミドである。

脂肪酸N-アルキルポリヒドロキシアルキルアミドとして使用するグルカミド (IV) においては、好ましくは、R<sup>5</sup>はアルキル基であり、R<sup>4</sup>COはカプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、ペトロセリン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキン酸、ガドレイン酸、ペヘン酸もしくはエルカ酸、またはそれらの工業用混合物のアシル成分である。グルコースをメチルアミンで還元的アミノ化し、次いでラウリン酸もしくはC<sub>12/14</sub>ヤシ油脂肪酸または対応する誘導体でアシル化することによって得た脂肪酸N-アルキルグルカミド (IV) が、特に好ましい。マルトースおよびバラチノースからも、ポリヒドロキシアルキルアミドを誘導し得る。

#### アルキルエーテルスルフェート

ノニオン性のグルコシドまたはグルカミドの他に、乳化剤成分 (c) としてアルキルエーテルスルフェート型のアニオン性界面活性剤を使用してもよい。アルキルエーテルスルフェート (「エーテルスルフェート」) は、オキシアルコールまたは脂肪アルコールポリグリコールエーテルをSO<sub>3</sub>またはクロロスルホン酸 (CSA) で硫酸化し、次いで中和することにより工業的に製造されるアニオン性界面活性剤であることが知られている。本発明の目的に適当なエーテルスルフェートは、式 (V) :



[式中、R<sup>6</sup>は、炭素数6〜22の直鎖または分枝状のアルキルおよび/またはアルケニル基であり、xは1〜10の数であり、Xはアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム、アルカノールアンモニウムまたはグルカンモニウムである。]

で示される。その例は、カプロンアルコール、カプリルアルコール、2-エチル

ヘキシルアルコール、カプリンアルコール、ラウリルアルコール、イソトリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、バルミトレイルアルコール、ステアシルアルコール、イソステアシルアルコール、オレイルアルコール、エライジルアルコール、ペトロセリルアルコール、アラキルアルコール、ガドレイルアルコール、ベヘニルアルコール、エルシルアルコール、ブラジシルアルコールおよびそれらの工業用混合物の、エチレンオキッド平均1～10モル、とりわけ2～5モル付加物のスルフェートで、ナトリウムおよび／またはマグネシウム塩として存在するものである。エーテルスルフェートは、通常の、または狭い同族体分布を有し得る。工業用C<sub>12/14</sub>またはC<sub>12/18</sub>ヤシ油脂肪アルコールフラクションのエチレンオキッド平均2～3モル付加物から誘導したエーテルスルフェートで、ナトリウム塩および／またはマグネシウム塩の形態のものを使用することが特に好ましい。

#### ベタイン

本発明の真珠光沢製剤を安定化する乳化剤成分(c)として、ベタインも適当である。ベタインは、主として、アミン化合物のカルボキシアルキル化(好ましくはカルボキシメチル化)によって合成される既知の界面活性剤である。出発物質を好ましくは、ハロカルボン酸またはその塩、とりわけクロロ酢酸ナトリウムと縮合させる(ベタイン1モル当たり、塩1モルが生成する)。不飽和カルボン酸(例えばアクリル酸)を付加することも可能である。命名法、およびとりわけベタインと「真の」両性界面活性剤との区別についての詳細は、U. Ploog, Seif

en-Öle-Fette-Wachse、198、373(1982)に記載されている。これに

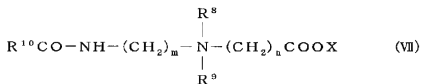
関する概要は、例えばA. O'Lenickら、HAPPI, Nov. 70(1986); S. Holzmanら、Tens. Surf. Det. 23、309(1986); R. Biboら、Soap Cosm. Chem. Spec., Apr. 46(1990); およびP. Ellisら、EuroCosm. 1、14(1994)にも記載されている。適当なベタインの例は、式(VI):



[式中、 $\text{R}^7$ は炭素数6～22のアルキルおよび／またはアルケニル基であり、 $\text{R}^8$ は水素または炭素数1～4のアルキル基であり、 $\text{R}^9$ は炭素数1～4のアルキル基であり、 $n$ は1～6の数であり、 $\text{X}$ はアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属、またはアンモニウムである。]

で示される、第二級およびとりわけ第三級アミンのカルボキシアルキル化生成物である。その例は、ヘキシルメチルアミン、ヘキシルジメチルアミン、オクチルジメチルアミン、デシルジメチルアミン、ドデシルメチルアミン、ドデシルジメチルアミン、ドデシルエチルメチルアミン、 $\text{C}_{12/14}$ ヤシ油アルキルジメチルアミン、ミリスチルジメチルアミン、セチルジメチルアミン、ステアリルジメチルアミン、ステアリルエチルメチルアミン、オレイルジメチルアミン、 $\text{C}_{16/18}$ 獣脂アルキルジメチルアミンおよびそれらの工業用混合物の、カルボキシメチル化生成物である。

他の適当なベタインは、式(VII)：



[式中、 $\text{R}^{10} \text{CO}$ は炭素数6～22／二重結合数0または1～3の脂肪族アシル基であり、 $m$ は1～3の数であり、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $n$ および $\text{X}$ は前記と同意義である。]

で示されるアミドアミンのカルボキシアルキル化生成物である。その例は、炭素数6～22の脂肪酸、すなわちカプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、ペトロセリン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、アラキニン酸、ガドレイン酸、ペヘン酸、エルカ酸およ

びそれらの工業用混合物と、N,N-ジメチルアミノエチルアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、N,N-ジエチルアミノエチルアミンおよびN,N-ジエチルアミノプロピルアミンとの反応生成物を、クロロ酢酸ナトリウムと縮合させたものである。 $C_{8/18}$ ヤシ油脂肪酸N,N-ジメチルアミノプロピルアミド

とクロロ酢酸ナトリウムとの縮合生成物を使用することが好ましい。

本発明に従って使用するベタインの、他の適当な出発物質は、イミダゾリン類である。イミダゾリン類も既知の化合物で、例えば1モルまたは2モルの脂肪酸と、多官能性アミン、例えばアミノエチルエタノールアミン(AEEA)またはジエチレントリアミンとを、環化縮合することによって得られる。対応するカルボキシアルキル化生成物は、異なる環状ベタインの混合物である。その例は、上記脂肪酸とAEEAの縮合生成物、好ましくはラウリン酸または $C_{12/14}$ ヤシ油脂肪酸から誘導したイミダゾリンを、クロロ酢酸ナトリウムでベタイン化したものである。

#### 化粧品製剤

本発明の製剤中の成分(a)、(b)および(c)の含有率は、その固体含量に対して、(1~15):(1~15):(70~98)重量部であり得る(ただし、全量100重量%とする)。本発明の好ましい一態様においては、本発明の化粧品製剤は、

(a)式(I)のジアルキルエーテル0.1~5重量%、好ましくは0.5~2重量%、

(b)カチオン性ポリマー0.1~5重量%、好ましくは1~2重量%、および

(c)乳化剤1~50重量%、好ましくは5~25重量%

を、全量が水並びに通常の助剤および添加剤と合わせて100重量%となるように含有する。

#### 工業的適用

カチオン性ポリマーを含有する本発明の真珠光沢製剤は、貯蔵安定性が高く、鮮やかな真珠光沢を有する。選択した真珠光沢剤および選択した乳化剤の組み合わせが、製剤の安定性に重要であるので、本発明は、前記混合物を、真珠光沢コ

ンディショニングシャンプーの製造に使用することにも関する。

#### 化粧品製剤

本発明の製剤、例えば、ヘアシャンプー、ヘアローション、発泡浴剤、クリーム、ローションまたはエモリエントは、更なる助剤および添加剤として、更なる

種やかな界面活性剤、油、補助乳化剤、過脂肪剤、安定剤、ワックス、コンシステンシー調整剤、増粘剤、生体由来物質、抗フケ剤、フィルム形成剤、保存剤、ヒドロトロップ、可溶化剤、UVフィルター、防虫剤、日焼け剤、色素および香料を含有し得る。

適当な種やかな界面活性剤、すなわち特に皮膚科学的に適合性の界面活性剤の例は、モノグリセリドスルフェート、モノーおよび/またはジアルキルスルホスクシネート、脂肪酸イセチオネート、脂肪酸サルコシネート、脂肪酸タウリド、脂肪酸グルタメート、エーテルカルボン酸、および/またはタンパク質脂肪酸縮合物（好ましくは小麦タンパク質由来のもの）である。

適当な油は、例えば、炭素数6～18（好ましくは8～10）の脂肪アルコールから誘導するゲルベアルコール、直鎖C<sub>6-22</sub>脂肪酸と直鎖C<sub>6-22</sub>脂肪アルコールとのエステル、分枝状C<sub>6-13</sub>カルボン酸と直鎖C<sub>6-22</sub>脂肪アルコールとのエステル、直鎖C<sub>6-22</sub>脂肪酸と分枝状アルコール（とりわけ2-エチルヘキサノール）とのエステル、直鎖および/または分枝状脂肪酸と多価アルコール（例えば、プロピレングリコール、二量体ジオールまたは三量体トリオール）および/またはゲルベアルコールとのエステル、C<sub>6-10</sub>脂肪酸トリグリセリド、C<sub>6-22</sub>脂肪アルコールおよび/またはゲルベアルコールと芳香族カルボン酸（とりわけ安息香酸）とのエステル、植物油、分枝状第一級アルコール、置換シクロキサン、直鎖C<sub>6-22</sub>脂肪アルコールカーボネート、安息香酸とC<sub>6-22</sub>アルコールとのエステル、ゲルベカーボネート、および/または脂肪族もしくはナフテン族炭化水素である。

適当な補助乳化剤は、例えば、下記群の少なくとも一つから選択するノニオン性界面活性剤である：

(1)炭素数8～22の直鎖脂肪アルコール、炭素数12～22の脂肪酸、およ

びアルキル基の炭素数 8 ～ 15 のアルキルフェノールの、エチレンオキシド 2 ～ 30 モルおよび／またはプロピレンオキシド 0 ～ 5 モル付加物；

(2) グリセロールのエチレンオキシド 1 ～ 30 モル付加物の、 $C_{12/18}$  脂肪酸モノエステルおよびジエステル；

(3) 飽和および不飽和  $C_{6-22}$  脂肪酸の、グリセロールモノエステルおよびジエステル、およびソルビタンモノエステルおよびジエステル、並びにそれらのエチレンオキシド付加物；

(4) ヒマシ油および／または水素化ヒマシ油のエチレンオキシド 15 ～ 60 モル付加物；

(5) ポリオールエステルおよびとりわけポリグリセロールエステル、例えばポリグリセロールポリリシノレートまたはポリグリセロールポリ 1,2-ヒドロキシステアレート。複数の上記群の化合物の混合物も適当である；

(6) ヒマシ油および／または水素化ヒマシ油のエチレンオキシド 2 ～ 15 モル付加物；

(7) 直鎖、分枝状、不飽和または飽和  $C_{6/22}$  脂肪酸、リシノール酸および 1,2-ヒドロキシステアリン酸と、グリセロール、ポリグリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、糖アルコール(例えばソルビトール)、アルキルグルコシド(例えばメチルグルコシド、ブチルグルコシド、ラウリルグルコシド)およびポリグルコシド(例えばセルロース)との、部分エステル；

(8) トリアルキルホスフェート、並びにモノー、ジーおよび／またはトリ PEG-アルキルホスフェート；

(9) 羊毛ワックスアルコール；

(10) ポリシロキサン／ポリアルキルポリエーテルコポリマーおよび対応する誘導体；

(11) DE-PS 1165574 による、ペンタエリスリトール、脂肪酸、クエン酸および脂肪アルコールの混合エステル、および／または炭素数 6 ～ 22 の脂肪酸、メチルグルコースおよびポリオール（好ましくはグリセロール）の混合エステル；並びに

(12) ポリアルキレングリコール。

脂肪アルコール、脂肪酸、アルキルフェノール、グリセロール脂肪酸モノエステルおよびジエステル、ソルビタン脂肪酸モノエステルおよびジエステル、またはヒマシ油の、エチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物は、

既知の市販生成物である。それらは同族体混合物であって、その平均アルコキシル化度は、付加反応を行う基質化合物とエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドとの量比に対応する。グリセロールのエチレンオキシド付加物の、 $C_{12/18}$ 脂肪酸モノエステルおよびジエステルは、DE-PS 2024051により、化粧品製剤用の再脂肪化剤として知られている。ノニオン性乳化剤のほか、カチオン性乳化剤を使用することもでき、エステルクオート (esterquat) 型のもの、特にメチル第四級化ジ脂肪酸トリエタノールアミンエステル塩が特に好ましい。

過脂肪剤は、例えば、ラノリン、レシチン、ポリエトキシ化またはアシル化ラノリンおよびレシチン—誘導体、ポリオール脂肪酸エステル、モノグリセリドおよび脂肪酸アルカノールアミドのような物質であり得る。脂肪酸アルカノールアミドは、泡安定剤としても機能する。適当なコンシステンシー調整剤は、とりわけ、炭素数 12~22、好ましくは 16~18 の脂肪アルコール、および部分グリセリドである。このような物質と、同鎖長のアルキルオリゴグルコシドおよび/または脂肪酸N-メチルグルカミド、および/またはポリグリセロールポリ-1,2-ヒドロキシステアレートとの組み合わせを使用することが好ましい。適当な増粘剤の例は、多糖、とりわけキサンタンガム、グアー、寒天、アルギネート、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースおよびヒドロキシエチルセルロース、比較的高分子量の脂肪酸ポリエチレングリコールモノおよびジエステル、ポリアクリレート (例えば、Carbopols (商標) [Goodrich] またはSynthalens (商標) [Sigma])、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコールおよびポリビニルピロリドン、界面活性剤、例えばエトキシ化脂肪酸グリセリド、脂肪酸とポリオール (例えばペンタエリスリトールまたはトリメチロールプロパン) とのエステル、狭範囲脂肪アルコールエトキシレート、またはアルキルオリ



ゴグルコシド、並びに電解質、例えば塩化ナトリウムおよび塩化アンモニウムである。

脂肪の例はグリセリドである。適当なワックスはとりわけ、蜜蝋、カルナウバ蠟、カンデリラ蠟、モンタンワックス、パラフィンワックスまたはマイクロワッ

クスであり、場合により親水性ワックス、例えばセトステアリアルアルコール、もしくは部分グリセリドと組み合わせる。真珠光沢ワックスは、とりわけ、ポリアルキレングリコールのモノおよびジ脂肪酸エステル、部分グリセリド、または脂肪アルコールと多塩基性カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸とのエステルである。適当な安定剤は、脂肪酸の金属塩、例えばステアリン酸のマグネシウム、アルミニウムおよび／または亜鉛塩である。本発明において、生体由来物質は、例えばトコフェロール、トコフェロールアセテート、トコフェロールパルミテート、アスコルビン酸、レチノール、ビサボロール、アラントイン、フィタントリオール、パンテノール、 $\Delta$ HHA酸、植物抽出物、およびビタミン複合体である。適当な抗フケ剤は、Climbazol、Octopiroxおよびジシクビリチオンである。フィルム形成剤は通例、例えばキトサン、微結晶キトサン、第四級化キトサン、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン／酢酸ビニルコポリマー、アクリル酸系ポリマー、第四級セルロース誘導体、コラーゲン、ヒアルロン酸およびその塩、並びに同様の化合物である。

本発明において、UVフィルターは、紫外線を吸収して、その吸収したエネルギーをより長波長の放射線（例えば熱）として放出することのできる有機化合物である。その例は、4-アミノ安息香酸、そのエステルおよび誘導体（例えば、2-エチルヘキシル-p-ジメチルアミノベンゾエートまたはp-ジメチルアミノ安息香酸オクチルエステル）、メトキシ桂皮酸およびその誘導体（例えば、4-メトキシ桂皮酸2-エチルヘキシルエステル）、ベンゾフェノン類（例えば、オキシベンゾン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン）、ジベンゾイルメタン類、サリチレートエステル類、2-フェニルベンゾイミダゾール-5-スルホン酸、1-(4-t-ブチルフェニル)-3-(4'-メトキシフェニル)-プロパン-1,3-ジオン、3-(4-メチル)-ベンジリデンボルナノ-2-オ

ン、メチルベンジリデンカンファーンなどである。他の適当なUVフィルタ－は、微分散金属酸化物および塩、例えば二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、ケイ酸塩(タルク)および硫酸バリウムである。このような粒子の平均直径は、100nm未満、好ましくは5〜5

0nm、より好ましくは15〜30nmとすべきである。粒子は球形であり得るが、楕円形粒子または他の非球形粒子を使用してもよい。上記二群の主な光フィルタ－のほかに、抗酸化剤タイプの副次的な光フィルタ－(UV線が皮膚に侵入すると開始される光化学反応鎖を断つ)をも使用し得る。そのような副光フィルタ－の例は、スーパーオキシドジスムターゼ、トコフェロール(ビタミンE)およびアスコルビン酸(ビタミンC)である。

流動性を改善するために、更にヒドロトロープ、例えばエタノール、イソプロピルアルコール、またはポリオールを使用し得る。適当なポリオールは、好ましくは炭素数2〜15で、少なくとも2個のヒドロキシル基を有する。その例は、

- ・グリセロール；
- ・アルキレングリコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキセレングリコール、および平均分子量100〜1000ダルトンのポリエチレングリコール；
- ・自己縮合度1.5〜10の工業用オリゴグリセロール混合物、例えばジグリセロール含量40〜50重量%の工業用ジグリセロール混合物；
- ・メチロール化合物、例えばとりわけ、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリスリトールおよびジペンタエリスリトール；
- ・低級アルキルグルコシド(特に、アルキル基の炭素数1〜8のもの)、例えばメチルおよびブチルグルコシド；
- ・炭素数5〜12の糖アルコール、例えばソルビトールまたはマンニトール；
- ・炭素数5〜12の糖、例えばグルコースまたはスクロース；
- ・アミノ糖、例えばグルカミド

である。

適当な保存剤は、例えば、フェノキシエタノール、ホルムアルデヒド溶液、パラベン、ペンタンジオールまたはソルビン酸である。適当な防虫剤は、N,N-ジエチル-m-トルアミド、ペンタン-1,2-ジオールまたはInsect Repellent 3535である。適当な日焼け剤は、ジヒドロキシアセトンである。適当な

色素は、例えば“Kosmetische Färbemittel”、Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984、第81～106頁に挙げられているような、化粧品に適当で承認された物質である。そのような色素は通例、混合物全体に対して0.001～0.1重量%の濃度で使用する。

助剤および添加剤の総量は、製剤に対して1～50重量%であり得、好ましくは5～40重量%であり得る。製剤の製造は、通常の低温または高温法で行い得、好ましくは転相温度法によって行う。

#### 実施例

試験製剤を20℃で14日間貯蔵した後、貯蔵安定性および真珠光沢を主観的に評価した。貯蔵安定性に関しては、(+++)は不変、(++)はわずかな濁り、(+)は明らかな濁り、(–)はカチオン性ポリマーの沈降を意味する。真珠光沢に関しては、(+++)は鮮やか、(++)はやや鮮やか、(+)はくすんでいることを意味する。コンディショニング効果は、毛束の湿潤撹通りによって評価した。この目的のために、未処理毛束と、試験液で処理した同じ毛束との撹通し仕事(mV)を測定した。この結果を、3測定値の平均としての上記二つの値の差として表す。差が大きいほど、撹通し仕事量が少なくなり、すなわち撹通りが改善されたことを意味する。皮膚科学的適合性は、標準製剤に対する総刺激スコアとして評価した。結果を表1に示す。製剤1～4は本発明に相当し、製剤C1およびC2は比較用である。

表1

カチオン性ポリマーを含有する真珠光沢シャンプーの組成および性質

INCI名	1	2	3	4	C1	C2
ジステアリルエーテル	1.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0
エチレングリコール ジステアレート	-	-	-	-	1.0	-
ラウリルジモニウム・ヒドロキシ プロピル・ヒドロライズド・ コラーゲン	2.0	-	2.0	2.0	2.0	2.0
第四級化ヒドロキシエチル セルローズ	-	2.0	-	-	-	-
ラウリルゲルコシド	15.0	-	-	5.0	-	-
ナトリウム ラウレス (Laureth) スルフェート	-	12.0	12.0	10.0	12.0	-
ココアミドプロピル・ベタイン (Cocoamidopropyl Betaine)	-	-	5.0	2.0	-	-
ラウレス-2	-	-	-	-	-	30.0
水	100とする					
貯蔵安定性	++	++	++	+++	+	-
真珠光沢	+++	+++	+++	+++	++	+
湿潤拂通り[mV]	44	39	38	47	20	19
皮膚-化粧品適合性[%rel.]	105	104	107	109	102	100

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Inter.: Int'l Application No.  
 PCT/EP 97/06086

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 A61K7/50 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (abstracts only system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 531 650 A (GOLDWELL AG) 17 March 1993 see claims; examples ---	1,3-10
A	US 4 919 923 A (HOEFFKES HORST ET AL) 24 April 1990 see the whole document ---	1-10
A	EP 0 674 898 A (UNILEVER PLC) 4 October 1995 see claims; examples ---	1,3,7,8, 10
A	DE 44 11 557 A (HENKEL KGAA) 5 October 1995 see claims ---	1,2
A	FR 2 134 451 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 8 December 1972 see claims ---	1,2,10
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Parent family members are listed in annex

\* Special categories of cited documents

 "A" document defining the general state of the art which is not  
 considered to be of particular relevance

 "E" earlier document but published on or after the international  
 filing date

 "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or  
 which is cited to establish the public knowledge of another  
 citation or other specific reason (as specified)

 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or  
 other means

 "P" document published prior to the international filing date but  
 later than the priority date claimed

 "T" later document published after the international filing date  
 or priority date and not in conflict with the application but  
 cited to understand the principle or theory underlying the  
 invention

 "X" document of particular relevance: the claimed invention  
 cannot be considered novel or cannot be considered to  
 involve an inventive step when the document is taken alone

 "Y" document of particular relevance: the claimed invention  
 cannot be considered to involve an inventive step when the  
 document is combined with one or more other such docu-  
 ments, such combination being obvious to a person skilled  
 in the art

"Z" document number of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 April 1998

Date of mailing of the international search report

15/05/1998

 Name and mailing address of the ISA  
 European Patent Office, P.B. 5618 Parislaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel: (+31-70) 340 2040, Tx: 31 651 690 nl,  
 Fax: (+31-70) 340 3010

Authorized officer

Pelli Wablat, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter- national Application No.  
PCT/EP 97/06086

C. Information: DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document with indication where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 98 03155 A (L'OREAL) 29 January 1998 see the whole document	1-10

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Date of International Application No.

PCT/EP 97/06085

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0531650 A	17-03-93	DE 4127731 C	11-03-93
		DE 9110351 U	24-12-92
		JP 5194156 A	03-08-93
		US 5409628 A	25-04-95
US 4919923 A	24-04-90	DE 3636256 A	28-04-88
		CA 1298788 A	14-04-92
		DE 3781362 A	01-10-92
		EP 0264844 A	27-04-88
		ES 2051720 T	01-07-94
		JP 63122612 A	26-05-88
EP 0674898 A	04-10-95	BR 9501289 A	31-10-95
		CA 2145474 A	01-10-95
		JP 7277931 A	24-10-95
DE 4411557 A	05-10-95	WO 9526707 A	12-10-95
FR 2134451 A	08-12-72	BE 782129 A	31-07-72
		CA 1000203 A	23-11-76
		DE 2217525 A	02-11-72
		GB 1359765 A	10-07-74
		ZA 7202245 A	28-11-73
WO 9803155 A	29-01-98	FR 2751532 A	30-01-98